

B6

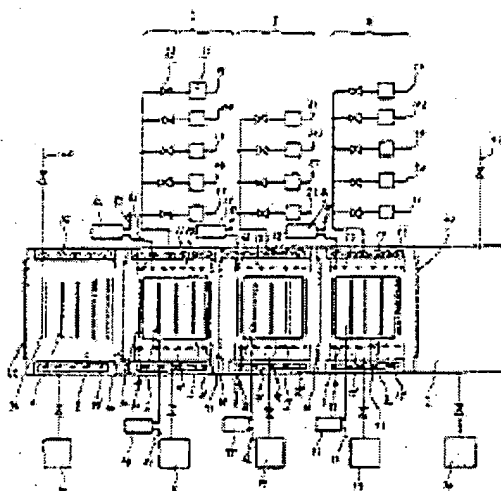
# METHOD FOR PLASMA VAPOR-PHASE REACTION

**Patent number:** JP3183125  
**Publication date:** 1991-08-09  
**Inventor:** YAMAZAKI SHUNPEI  
**Applicant:** SEMICONDUCTOR ENERGY LAB CO LTD  
**Classification:**  
- international: H01L21/205; C23C16/50; C23C16/54; H01L21/31; H01L31/04  
- european:  
**Application number:** JP19900339053 19901130  
**Priority number(s):**

## Abstract of JP3183125

**PURPOSE:** To completely remove a deposit which has been deposited on the inside of a reaction chamber and which is composed mainly of silicon or silicon carbide after a non-single-crystal film composed of silicon or silicon carbide has been formed by a method wherein high-purity hydrogen fluoride is transformed into a plasma and a dry etching operation is executed.

**CONSTITUTION:** A non-single-crystal film composed of silicon or silicon carbide is formed at the inside of reaction chambers 6, 7, 8; after that, a deposit which has been deposited on the inside of the reaction chambers and which is composed mainly of silicon or silicon carbide is removed after hydrogen fluoride (HF) having a high purity of 99.0% or higher and containing 1% or lower, preferably 0.1% or lower, of oxygen has been transformed into a plasma and a dry etching operation has been executed. When the plasma of HF is used, the etch rate of quartz and stainless steel is 1/100 or lower of that of amorphous silicon, and the quartz and the stainless steel are not etched; a reaction container is not damaged at all substantially. In addition, even when residues after the etching operation inside the reaction chambers exist, they are hydrogen and fluorine; they act as neutralizers when a non-single-crystal semiconductor composed mainly of silicon and silicon carbide is bonded again. As a result, a semiconductor characteristic is not deteriorated.



## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-183125

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)8月9日

H 01 L 21/205

C 23 C 16/50

16/54

H 01 L 21/31

31/04

C

7739-5F

8722-4K

8722-4K

6940-5F

7522-5F

H 01 L 31/04

V

審査請求 有 発明の数 1 (全12頁)

⑭ 発明の名称 プラズマ気相反応方法

⑮ 特 願 平2-339053

⑯ 出 願 昭58(1983)9月22日

⑰ 特 願 昭58-175684の分割

⑱ 発 明 者 山 崎 舜 平 東京都世田谷区北烏山7丁目21番21号 株式会社半導体エ  
ネルギー研究所内⑲ 出 願 人 株式会社半導体エネ ル 神奈川県厚木市長谷398番地  
ギー研究所

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

プラズマ気相反応方法

## 2. 特許請求の範囲

複数の反応室を互いに連結して有し、それぞれの反応室にてP型半導体、I型半導体、N型半導体より選ばれた少なくとも2つの半導体を形成せしめる工程と、前記反応室に酸素または酸化物気体を導入することなくそれぞれ独立にプラズマ・エッチングをして反応室内部の付着物を除去することを特徴とするプラズマ気相反応方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明はプラズマ気相反応方法およびその製造装置に関する。

本発明は1つまたは複数の反応室にて珪素または炭化珪素を主成分とする非単結晶半導体被膜の被形成面を形成する工程と、この被膜の形成によって同時に反応室の内部に形成されてしまう同一主成分の付着物を弗化水素によりプラズマ・エッチをして除去することを目的とする。

本発明はかかる目的のため、酸素または酸化珪素が反応室に混入しない真空引き可能な反応室にて、被酸化物であるアモルファス、マイクロクリスタルまたはセミアモルファス構造を有する非単結晶の珪素または炭化珪素を主成分とする被膜を作製する。しかし、この際、作られる反応室内部に付着するフレーク、被膜等の付着物を除去することが工業的にきわめて重要であった。本発明はかかる付着物を非炭素、非酸素、非塩素形である高純度弗化水素(HF気体)をプラズマ化してドライエッチすることにより成就することを目的とする。

従来、プラズマ気相反応方法においては、一對の電極を平行に配し、平行平板型電極とし、その電極間にプラズマ放電をグロー放電法により実施することにより半導体被膜等の形成を行っていた。

またこの際形成される付着物は $CF_4 + O_2$  (2~20%) で $CF_3Cl$ ,  $CF_3Br$ 等でプラズマエッチを行っていた。しかしかかる方法においてはエッチングの後、炭素、酸素が内壁、フード等の表面に残存

し、また塩素 (Cl)、臭素 (Br) が残存してしまった。

この炭素がアモルファス珪素中に混入すると、電気伝導度を下げ、再結合中心を作ってしまった。

また酸素が混入すると、水素と反応し、 $\text{Si}-\text{OH}$  結合を構成し、光照射効果 (ステブラ・ロンスキ効果) による電気伝導度の劣化の原因になってしまった。

さらに塩素、臭素が混入すると、この場合は原子半径が弗素に比べて大きいので、再結合中心を構成してしまった。

これらのことより、反応室内の内壁等に付着した珪素、炭化珪素を主成分とした付着物を取るには非酸素、非炭素、非塩素、非臭素気体を用いられていることがプラズマ・エッチされた後に再び珪素を主成分とする非単結晶半導体被膜形成を行う際、その被膜の特性を向上させるためにきわめて重要である。

本発明はかかる目的のため、酸素が1%以下好ましくは0.2%以下の99.9%以上の純度を有する

ラズマ・エッチ (以下PEという) 法を用いてP型用不純物、N型用不純物がPEの際互いに混入しないように独立してエッチングを行う方式を提案するにある。

本発明は水素または弗素が添加された非単結晶半導体層、好ましくは珪素、ゲルマニウム、炭化珪素 ( $\text{SiC}$  のみではなく、本発明においては、 $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$   $0 < x < 1$  の総称を意味する) その他珪素を主成分とする珪化ゲルマニウム ( $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$   $0 < x < 1$ ) 珪化スズ ( $\text{Si}_x\text{Sn}_{1-x}$   $0 < x < 1$ ) であって、この被膜中に活性状態の水素または弗素を充填することにより、再結合中心密度の小さなP、IおよびN型の導電型を有する半導体層を複数形成し、その積層境界にてPI接合、NI接合、PN接合またはこれらを組み合わせてPIP接合、NIN接合、PIN接合、PNI接合を形成するとともに、それぞれの半導体層に他の隣接する半導体層からの不純物が混入して接合特性を劣化させることなく形成するとともに、またそれぞれに半導体層を形成する工程間に大気特に酸素に触れさせて

弗化水素 (無水弗化水素ともいう、以下HFという) を反応性気体として用いたものである。

このHFのプラズマを用いると、石英、ステンレスはアモルファス珪素の1/100以下のエッチ速度でしかエッチングされず、反応容器の損傷が実質的にまったくないという特性を実験的に見出し、さらに反応室内のエッチング後の残存物があっても水素と弗素であり、これらはともに珪素、炭化珪素を主成分とする非単結晶半導体の再結合中心の中和剤 (ターミネータ) で何等特性の劣化をさせないものである。

よってこれに非単結晶半導体の被膜形成用の反応室内の清浄化にきわめて理想的であることが判明した。

さらに本発明はかかる珪素または炭化珪素を主成分とする非単結晶半導体層をP型半導体、I型半導体およびN型半導体と積層してPIN接合を基板上に形成するに際し、それぞれの反応容器を分離部を介して連結せしめたマルチチャンバ方式のPCVD法およびこのそれぞれの反応室にHFによるブ

、半導体の一部が酸化されることにより層間絶縁物が形成されることのないようにした連続生産を行うためのプラズマ気相反応に関する。

さらに本発明はこれに対しHFのPEを室温~300℃例えば150℃で行い、反応室内の付着物を除去することにより反応室でのフレークの発生およびそのフレークが被膜生成面に付着してピンホールを作ってしまうことの防止を努めたものである。

さらに本発明はかかる多数の反応容器を連結したマルチチャンバ方式のプラズマ反応方法において、一度に多数の基板を同時にその被膜成長速度を大きくしたいわゆる多量生産方式に関する。

本発明は2~10cmの一定の間隙を経て被膜形成面に概略平行に配置された基板の加熱を赤外線ランプにより行った。

またPE法においては、この反応性気体であるHFは珪素、炭化珪素とは0.1  $\mu\text{M}$  ~1  $\mu\text{M}$  のエッチ反応が得られ、石英 ( $\text{SiO}_2$ ) ステンレスと反応がきわめて少なく、その1/500以下であった。

このため反応室の作製において、石英、ステン

レスを用いたマルチチャンバ方式の反応室を作製した。そしてそれぞれの反応室内での被膜の特性の向上に加えて、チャンバ内壁に不要の反応生成物が付着することを可能なかぎり防ぎ、逆に加えて供給した反応性気体の被膜になる割合、即ち収集効率を高めている。このため絶縁性（石英）ホルダにより囲み、チムニー（煙突）状に基板の配置されている筒状空間に反応性気体を供給フードに選択的に導入させ、排気フードに排気させた。

さらに基板の被形成面が実質的に被膜形成の反応空間のチムニーの内壁を構成せしめたことを特徴とするプラズマ気相反応に関する。

この被膜形成を100～300 バッチ行くと、収率が20%を有していても、排気されずに内壁に付着する反応生成物も10 $\mu$ ～5mmの厚さにまで形成されてしまう。このためこの付着物をHFのPE法により除去すると、実質的に5 $\mu$ 付着していても2時間で十分除去してしまふことができた。

さらにこのHFのPEの第1の反応室および石英フード等の治具の表面には何等の炭素等の粉末が残存す

ることなく、十分清浄な平坦な表面を得ることができた。

以下に本発明の実施例を図面に従って説明する。

#### 実施例1

第1図に従って本発明方法に用いたプラズマ気相反応装置の実施例を説明する。

この図面は、PIN 接合、PIP 接合、NIN 接合、PN接合またはPINPIN・・・PIN 接合等の基板上の半導体に、異種導電型でありながらも、形成される半導体の主成分または化学量論比の異なる半導体層をそれぞれの半導体層をその前工程において形成された半導体層の影響（混入）を受けずに積層させるための多層に自動かつ連続的に形成するための装置である。

図面においてはPIN 接合を構成する3つのP、IおよびN型の半導体層を積層して形成する3つの反応系（I、II、III）とさらに第1および第2の予備室を有するマルチチャンバ（ここでは3つの反応容器）方式のプラズマ気相反応装置を示す。

勿論図面において系I、IIの間にそれぞれの反

応室の混入をさらに少なくするため、バッファ室を設け、また系II、系IIIの間に他のバッファ室の分離部を設けて7つの室を連結することにより1つのPIN 接合を有する半導体を積層してもよい。

本発明はさらにかかるマルチチャンバ方式のP、I、Nをそれぞれの反応室にて独立に不純物をエッチングして除去したものである。

図面における系I、II、IIIは、3つの各反応室(6)(7)(8)を有し、それぞれの反応容器間に分離部としてのゲート弁(44)(45)(46)(47)を有している。またそれぞれ独立して反応性気体の導入フード(17')(18')(19')と排気フード(17)(18)(19)とを有し、反応性気体が供給系または排気系から逆流、または他の系からの反応性気体の混入を防いでいる。

この装置は入り口側には第1の予備室(5)が設けられ、まず扉(42)より基板ホルダ（ホルダともいう）(74)に基板(4)を挿着し、この予備室に配置させた。この被形成面を有する基板は被膜形成を行わない裏面を互いに隣接し、2枚を一

対として6cmの間隙を有して林立させている。

例えば20cm×60cmの基板を20枚同時に形成させる場合、反応空間は高さ50cm、巾70cm、奥行き70cmであり、各反応室は高さ80cm、巾120cm、奥行き120cmとした。さらにこの第1の予備室(5)を真空ポンプ(35)にてバルブを開けて真空引きをした。この後、予め真空引きがされている反応室(6)(7)(8)との分離用のゲート弁(44)(45)(46)(47)を開けて基板およびホルダを移した。例えば、予備室(5)より第1の反応容器(6)に移し、さらにゲート弁(44)を閉じることにより基板(1)およびホルダ(74)を第1の反応室(6)に移動させたものである。この時、第1の反応室(6)に保持されていた基板(1)は第2の反応室(7)に、また第2の反応室(7)に保持されていた基板(2)は第3の反応室(8)に、また第3の反応室(8)に保持されていた基板(3)は出口側の第2の予備室(9)に同時にゲート弁(45)(46)(47)を開けて移動させた。この後、ゲート弁(44)(45)(46)(47)を閉めた。第2の予備室に移

された基板はゲート弁(47)が閉じられた後(41)より窒素が導入されて大気圧にされ、(43)の扉より外へ出した。

系Iにおける第1の反応室(6)でP型半導体層をPCVD法により形成する場合を以下に示す。

反応系I(反応室(6)を含む)は $10^{-3}$ ~ $10$  torr 好ましくは $0.01$ ~ $1$  torr 例えば $0.08$  torrとした。

反応性気体は珪化物気体(24)に対してはシラン( $\text{Si}_x\text{H}_{2x+2}$ ,  $n > 1$  特に $\text{SiH}_4$ 、フッ化珪素( $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SiF}_2$ )等があるが、取扱が容易なシランを用いた。

本実施例の $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ )を形成するため、炭化物気体(23)に対してはメタン( $\text{CH}_4$ )を用いた。

炭化珪素( $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ ,  $0 < x < 1$ )に対しては、P型の不純物としてボロンを水素にて2000PPMに希釈されたジボランより(25)より供給した。またガリウムをTMC( $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ )により $10^{11}$ ~ $9 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ の濃度になるように加えてもよい。

これらの反応性気体はそれぞれの流量計(33)およびバルブ(32)を経て、反応性気体の供給フ

ード(17)より高周波電源(14)の負電極(61)を経て反応容器(6)に供給された。反応性気体はこのホルダ(74)に囲まれた筒状空間内に供給され、この空間を構成する基板(1)に被膜形成を行った。さらに負電極(61)と正電極(51)間に電気エネルギー例えば13.56MHzの高周波エネルギー(14)を加えてプラズマ反応せしめ、基板上に反応生成物を被膜形成せしめた。

さらにこの第1の高周波の電気エネルギーに直角の電界で他の第2の高周波エネルギーを電源(84)より一対の電極(71)(81)より加え形成させる被膜の均一化を図った。

基板は導体基板(ステンレス、チタン、アルミニウム、その他の金属)、半導体(珪素、ゲルマニウム)、絶縁体(アルミナ、ガラス、有機物質)または複合基板(アルミニウム、ステンレス上に絶縁膜を形成させた絶縁性表面を有する可曲性基板を形成し、この上面に分離されて被膜の導体電極が形成された基板またはガラス絶縁基板の上面に弗素が添加された酸化スズ、ITO等の

導電膜が単層またはITO上に $\text{SnO}_2$ が形成された2層膜が形成されたものを用いた。

かかる基板を $100 \sim 400^\circ\text{C}$ 例えば $200^\circ\text{C}$ に赤外線ヒータ(11)(11')により加熱した。

この後、前記したが、この容器に前記した反応性気体を導入し、さらに $10 \sim 500\text{W}$ 例えば $200\text{W}$ に高周波エネルギー(14)(84)をそれぞれ供給してプラズマ反応を起こさせた。

かくしてP型半導体層は $\text{B}_2\text{H}_6/\text{SiH}_4=0.5\%$ ,  $\text{CH}_4/(\text{SiH}_4+\text{CH}_4)=50\%$ の条件にて、この反応系Iで約 $100 \text{ \AA}$ の厚さを有する薄膜(膜厚のばらつき $95 \sim 105 \text{ \AA}$ )として形成させた。 $E_g=2.0\text{eV}$ ,  $\sigma=1 \times 10^{-8} \sim 3 \times 10^{-8} (\Omega\text{cm})^{-1}$ であった。

かくして1~5分間プラズマ気相反応をさせて、P型不純物としてホウ素またはガリウムが添加された炭化珪素膜を約 $100 \text{ \AA}$ の厚さに作製した。さらにこの第1の半導体層上に基板を前記した操作順序に従って第2の反応室(7)に移動し、ここで真性の半導体層を約 $5000 \text{ \AA}$ の厚さに形成させた。

即ち第1図における反応系IIにおいて、半導体の反応性気体としてシランを(28)より、また、 $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下のホウ素を添加するため、水素、シラン等により $0.5 \sim 30\text{PPM}$ に希釈した $\text{B}_2\text{H}_6$ を(27)より、また、キャリアガスを必要に応じて(26)より供給フード(18)ホルダ(74)排気フード(18)により真空ポンプ(37)へ排気させた。被膜としてシランによりアモルファス珪素を作製した場合、 $5000 \text{ \AA}$ の厚さに $\text{SiH}_4$   $200\text{cc/分}$ 、被膜形成速度 $8 \text{ \AA/秒}$ 、基板( $20\text{cm} \times 60\text{cm}$ を20枚、延べ面積 $24000 \text{ cm}^2$ )で圧力 $0.08 \text{ torr}$ 、全出力 $300\text{W}$ とした。

かくして第1の反応室にてプラズマ気相法によりP型半導体層を形成した上に他のPCVD法によりI型半導体層を形成させてPI接合を構成させた。

このI型半導体層を約 $5000 \text{ \AA}$ の厚さに形成させた後、基板は前記した操作に従って第1図系IIIの反応室(8)に移され、N型半導体層を形成させた。このN型半導体層は、PCVD法によりフォスヒンを $\text{PH}_3/\text{SiH}_4=1.0\%$ とし(31)よりまたシラ

ンを(30)より、またキャリアガスの水素を(38)より $\text{SiH}_4/\text{H}_2=50\%$ として供給し、系Iと同様にして約200 Åの厚さにN型の微結晶性または繊維構造を有する多結晶の半導体層を形成させ、さらにその上面にメタンを $\text{CH}_4/(\text{SiH}_4+\text{CH}_4)=0.1$ として(29)より供給して $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ )で示されるN型半導体層を10~200 Åの厚さ例えば50 Åの厚さに積層して形成させたものである。その他反応装置については系Iと同様である。

かかる工程の後、第2の予備室(9)より外にPIN接合を構成して出された基板上に100~1500 Åの厚さのITOをさらにその上に反射性電極としてのアルミニウム電極を真空蒸着法により約0.3 μの厚さに作り、ガラス基板上に(ITO+ $\text{SnO}_2$ )表面電極—(PIN半導体)—(裏面電極)を構成させた。

その光電変換装置としての特性は7~9%平均8%を10cm×10cmの基板でAM1 (100mW/cm<sup>2</sup>)の条件下にて真性効率特性として有し、集積化してハイブリッド型にした20cm×60cmのガラス基板に

Å/分、系IIにて3000 Å/分、系IIIにて1000 Å/分のエッチ速度を得ることができるため、5時間エッチングすると十分反応室内を清浄にすることが可能となった。

さらに必要ならばこのHFを真空排気した後水素(純度4N以上)でプラズマ水素クリーニングをするとFの付着物をさらに除去することができた。

他方、HF中に1%以上の酸素または酸化物例えば4%の酸素が混入すると、珪素は殆どエッチされず1%の混入でもアモルファス珪素は200~500 Å/分ときわめてばらつき、さらにその表面も凹凸が大きく実用化ができなかった。このことよりHF中の酸素または酸化物気体の濃度は1%以下の可能なかぎり少なくすることが重要であった。

この場合、PCVDにより多量に付着物が形成される高電界領域に同一電極で除去を行うため同様に高電界となり、厚く付着物ができた部分のより速いエッチ速度を得ることができる。このため同一反応装置に同一反応電極でPEを行うことは清浄化のためにきわめて好都合であった。

においても、3~5% (平均3.8%)を実効効率で得ることができた。

かくのごとくにして第1図に示した反応室において、少なくとも50回の被膜形成を行った。すると系Iの反応室(6)では約1 μ、系IIの反応室(7)では約80 μ、系IIIの反応室(8)では約2 μの付着物が内壁やフード表面に形成された。この反応室内の温度は一定のため、約80 μの厚さで石英フード、電極に形成されても、大部分ではフレーク(雪片)とならない。しかし側面の付着物はフレークが発生し、これが被形成面に付着するとピンホールの発生を促し、素子の劣化をさせている。

このため、これらの付着物が最大100 μ付着した後、反応室にドーピング系より無水弗化水素(純度99.9%以上)を系Iでは(100)系IIでは(101)系IIIでは(102)より100cc/分の流量導入した。反応室(6)(7)(8)は内部圧力を0.2 torrとして13.56MHzの圧力を計500W加えた。反応室内の温度は150 °Cとした。すると系Iにおいて1000

さらに従来よりの $\text{CF}_4+\text{O}_2$ 反応ではもし局部的な強電界領域があると、この部分ではCFよりCFラジカルではなく、Cそのものがさらに分離してでき付着してしまう。しかしこの炭素を完全に除去するには酸素のPEをおなじ反応室で再びしなければならず、反応室内のC、Oが残存してしまう。

このためこの後の被膜形成にはもっとも避けるべきC、O不純物が混入してしまう。

本発明においては、反応性気体はHとFのみであるため、PEの後の残存付着物がC、O、Cl、Br等であることは本質的に有りえないという特長を有し、珪素を主成分とする被膜形成用の反応室でのPE法には最適であった。

形成させる半導体の種類に関しては、前記したごとく、 $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ —Si— $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ の複数層ではなく他のIV族のSi、Ge、 $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ )  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ )  $\text{Si}_x\text{Sn}_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ )単層または多層であってもよいことはいうまでもない。

本発明は3つの反応容器を用いてマルチチャン

バ方式でのPCVD法を示した。しかしこれを1つの反応容器とし、そこでPCVD法によりPIN 接合その他の接合を有する半導体層を形成させることは有効である。

本発明で形成された非単結晶半導体被膜は、絶縁ゲイト型電界効果半導体装置におけるN(ソース)I(チャネル形成領域)N(ドレイン)接合またはPIP 接合に対しても有効である。さらにPINダイオードであってエネルギーバンド巾がW—N—W(WIDE-NALLOW-WIDE)の $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ —Si— $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ ( $0 < x < 1$ )構造のPIN 接合型またはその逆にN—W—N型のPIN 接合型のスーパーラティスを用いた可視光、発光素子を作ってもよい。特に光入射光側のエネルギーバンド巾を大きくしたヘテロ接合構造を有するいわゆるW(PまたはN型)—N(I型)(WIDE TO NALLOW)と各反応室にて導電型のみではなく生成物を異ならせてそれぞれに独立して作製して積層させ、さらに独立してPEを行うことが可能になり、工業的にきわめて重要なものであると信ずる。

本発明のプラズマ・エッチングを行う前の被膜形成はプラズマCVD法ではなくプラズマを用いない光CVD法、LT CVD法(HOMO CVD法ともいう)を採用し、さらにその際作られる反応室内の付着物をHFのPE法により除去することは有効である。

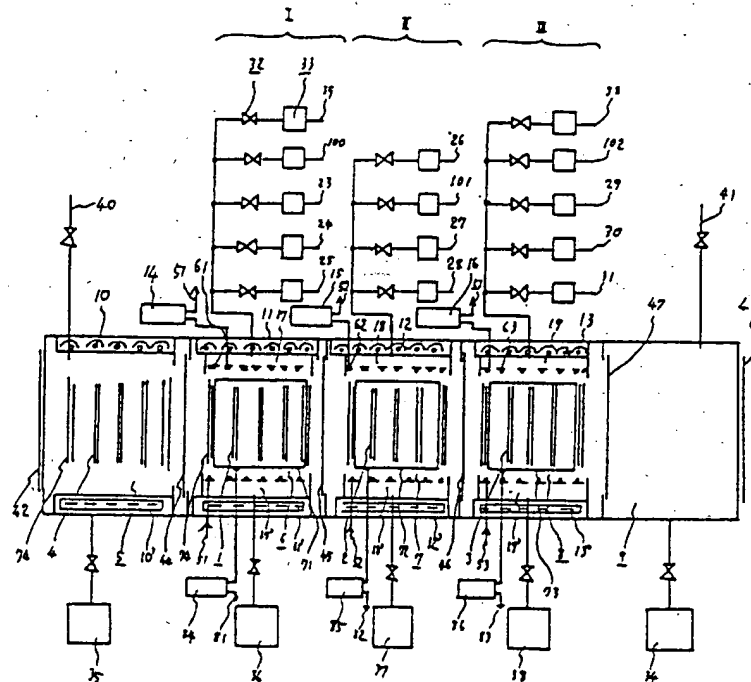
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明を実施するための半導体膜形成用製造装置の概略を示す。

特許出願人

株式会社半導体エネルギー研究所

代表者 山 崎 舜 平



第 1 図

## 手続補正書

平成2年12月27日

明 細

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 02-339053  
平成2年11月30日提出の特許願(A)

2. 発明の名称  
プラズマ気相反応方法

3. 補正をする者  
事件との関係 特許出願人  
住所 神奈川県厚木市長谷398番地

名称 カシカイ・ハンドライ ケンキョウジョ  
株式会社半導体エネルギー研究所

代表者 山 崎 舜 平

4. 補正命令の日付  
自発

5. 補正の対象  
明細書の特許請求の範囲の欄及び発明の  
詳細な説明の欄

6. 補正の内容  
別紙の通り(補正の対象の欄に記載した事項  
以外は内容に変更なし)

またこの際形成される付着物は $CF_4 + O_2$  (2~20%)で $CF_2Cl_2$ ,  $CF_3Br$ 等でプラズマエッチを行っていた。

また、酸素または酸化珪素が反応室に混入しない真空引き可能な1つまたは複数の反応室にて、被酸化物であるアモルファス、マイクロクリスタルまたはセミアモルファス構造を有する非単結晶の珪素または炭化珪素を主成分とする被膜を形成する工程の際に同時に反応室の内部に形成されてしまう同一主成分の付着物、フレーク、被膜等を除去することがきわめて重要である。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしかかる方法においてはエッチングの後、炭素、酸素が内壁、フード等の表面に残存し、また塩素(Cl)臭素(Br)が残存してしまった。

この炭素がアモルファス珪素中に混入すると、電気伝導度を下げ、再結合中心を作ってしまった。

また酸素が混入すると、水素と反応し、 $Si-OH$ 結合を構成し、光照射効果(ステブラ・ロンスキ効果)による電気伝導度の劣化の原因になってし

1. 発明の名称

プラズマ気相反応方法

2. 特許請求の範囲

(1)複数の反応室を互いに連結して有し、それぞれの反応室にてP型半導体、I型半導体、N型半導体より選ばれた少なくとも2つの半導体を形成せしめる工程と、前記反応室に弗化水素を導入し、それぞれ独立にプラズマ・エッチングをして反応室内部の付着物を除去することを特徴とするプラズマ気相反応方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はプラズマ気相反応方法およびその製造方法に関する。

(従来技術)

従来、プラズマ気相反応方法においては、一對の電極を平行に配し、平行平板型電極とし、その電極間にプラズマ放電をグロー放電法により実施することにより半導体被膜等の形成を行っていた。

まった。

さらに塩素、臭素が混入すると、この場合は原子半径が弗素に比べて大きいため、再結合中心を構成してしまった。

これらのことより、反応室の内壁等に付着した珪素、炭化珪素を主成分とした付着物を取るには非酸素、非炭素、非塩素、非臭素気体が用いられていることがプラズマ・エッチされた後に再び珪素を主成分とする非単結晶半導体被膜形成を行う際、その被膜の特性を向上させるためにきわめて重要であることがわかった。

以上のことに鑑みて本発明は、なされたものであり、半導体被膜形成の際、反応室の内壁に付着した珪素、炭化珪素を主成分とした被膜を非酸素、非炭素、非塩素、非臭素気体でエッチングすることにより、内壁に付着した付着物を珪素、炭化珪素被膜の特性を劣化させることのないようなものにするを目的としたものである。

(問題を解決するための手段)

本発明はかかる目的のため、真空引きが可能な

反応室にて、珪素または炭化珪素を主成分とする非単結晶被膜を形成した後、前記反応室内部に付着した珪素または炭化珪素を主成分とする付着物を酸素が1%以下好ましくは0.1%以下の99.0%以上の高純度を有する弗化水素（無水弗化水素ともいう、以下HFという）をプラズマ化してドライエッチをして除去することとしたものである。

このHFのプラズマを用いると、石英、ステンレスはアモルファス珪素の1/100以下のエッチ速度でしかエッチングされず、反応容器の損傷が実質的にまったくないという特性を実験的に見出し、さらに反応室内のエッチング後の残存物があっても水素と弗素であり、これらはともに珪素、炭化珪素を主成分とする非単結晶半導体の再結合中心の中和剤（ターミネイタ）でなるため何等半導体特性の劣化を生じさせないものである。

よってこのHFのプラズマは、非単結晶半導体の被膜形成用の反応室内の清浄化にきわめて理想的であることが判明した。

以下に本発明の実施例を図面に従って説明する。

の異なる半導体層をそれぞれの半導体層をその前工程において形成された半導体層の影響（混入）を受けずに積層させるための多層に自動かつ連続的に形成するための装置である。

図面においてはPIN接合を構成する3つのP、IおよびN型の半導体層を積層して形成する3つの反応系（I、II、III）とさらに第1および第2の予備室を有するマルチチャンバ（ここでは3つの反応容器）方式のプラズマ気相反応装置を示す。

勿論図面において系I、IIの間にそれぞれの反応室の混入をさらに少なくするため、バッファ室を設け、また系II、系IIIの間に他のバッファ室の分離部を設けて7つの室を連結することにより1つのPIN接合を有する半導体を積層してもよい。

本実施例はかかるマルチチャンバ方式のP、I、Nをそれぞれの反応室にて独立に形成させた後の反応室内に付着した不純物をエッチングして除去したものである。

図面における系I、II、IIIは、3つの各反応室（6）、（7）、（8）を有し、それぞれの反応

#### 実施例1

本実施例は珪素または炭化珪素を主成分とする非単結晶半導体層をP型半導体、I型半導体およびN型半導体と積層してPIN接合を基板上に形成するに際し、それぞれの反応容器を分離部を介して連結せしめたマルチチャンバ方式のPCVD法およびこのそれぞれの反応室にHFによるプラズマ・エッチ（以下PEという）法を用いてP型用不純物、N型用不純物がPEの際互いに混入しないように独立してエッチングを行う方式のものである。そして、かかる多数の反応容器を連結したマルチチャンバ方式のプラズマ反応方法において、一度に多数の基板を同時にその被膜成長速度を大きくしたいわゆる多量生産方式のものである。

第1図に従って本発明方法に用いたプラズマ気相反応装置の実施例を説明する。

この図面は、PIN接合、PIP接合、NIN接合、PN接合またはPINPIN・・・PIN接合等の基板上の半導体に、異種導電型でありながらも、形成される半導体の主成分または化学量論比（構成成分比）

容器間に分離部としてのゲート弁（44）、（45）、（46）、（47）を有している。またそれぞれ独立して反応性気体の導入フード（17'）、（18'）、（19'）と排気フード（17）、（18）、（19）とを有し、反応性気体が供給系または排気系から逆流、または他の系からの反応性気体の混入を防いでいる。

この装置は入り口側には第1の予備室（5）が設けられ、まず扉（42）より基板ホルダ（ホルダともいう）（74）に基板（4）を挿着し、この予備室に配置させた。

この被形成面を有する基板は被膜形成を行わない裏面を互いに隣接し、2枚を一对として6cmの間隙を有して林立させている。

2～10cmの一定の間隙を経て被膜形成面に概略平行に配置された基板の加熱は赤外線ランプにより行った。

反応空間の大きさは20cm×60cmの基板を20枚同時に形成させる場合、高さ50cm、巾70cm、奥行き70cmであり、各反応室は高さ80cm、巾120cm、奥

行き120cmとした。

また、HFガスを用いたプラズマエッチング法においては金属例えばアルミニウムまたは酸化珪素はエッチング処理を1時間行っても200 Å以下しかエッチングされず正確には3 Å/分のエッチング速度であった。

このうち酸化珪素に関してはSi-Oの結合部分において、電気陰性度の差によって珪素元素は $\delta^+$ に電荷を帯びている。一方HFガスを用いてプラズマ化を行った場合、HFラジカルはCF<sub>3</sub>ラジカルのように電氣的に偏った状態を取らないので酸化珪素とは反応が進行しにくいのがその理由である。またHFガスは金属の表面に付着して不動体を形成し易い性質を持っているので、活性化されたHFガスが金属表面になかなか達しないためにエッチングされないであります。

このため反応室の作製において、石英、ステンレスを用いたマルチチャンバ方式の反応室を作製した。そしてそれぞれの反応室内での被膜の特性の向上に加えて、チャンバ内壁に不要の反応生成

物が付着することを可能なかぎり防ぎ、逆に加えて供給した反応性気体の被膜になる割合、即ち収集効率を高めている。このため絶縁性(石英)ホルダにより囲み、チムニー(煙突)状に基板の配置されている筒状空間に反応性気体を供給フードに選択的に導入させ、排気フードに排気させた。さらに基板の被形成面を実質的に被膜形成の反応空間となるチムニーの内壁を構成せしめるようにした。

そしてこの第1の予備室(5)を真空ポンプ(35)にてバルブを開けて真空引きをした。この後、予め真空引きがされている反応室(6)、(7)、(8)との分離用のゲート弁(44)、(45)、(46)、(47)を開けて基板およびホルダを移した。例えば、予備室(5)より第1の反応容器(6)に移し、さらにゲート弁(44)を閉じることにより基板(1)およびホルダ(74)を第1の反応室(6)に移動させたものである。この時、第1の反応室(6)に保持されていた基板(1)は第2の反応室(7)に、また第2の反応室(7)に保

持されていた基板(2)は第3の反応室(8)に、また第3の反応室(8)に保持されていた基板(3)は出口側の第2の予備室(9)に同時にゲート弁(45)、(46)、(47)を開けて移動させた。この後、ゲート弁(44)、(45)、(46)、(47)を閉めた。第2の予備室に移された基板はゲート弁(47)が閉じられた後(41)より窒素が導入されて大気圧にされ、(43)の扉より外へ出した。

系Iにおける第1の反応室(6)でP型半導体層をPCVD法により形成する場合を以下に示す。

反応系I(反応室(6)を含む)は $10^{-3}$ ~10torr 好ましくは0.01~1torr 例えば0.08torrとした。

反応性気体は珪化物気体(24)に対してはシラン( $\text{SiH}_4$ 、 $n>1$ 特に $\text{SiH}_4$ )、フッ化珪素( $\text{SiF}_4$ 、 $\text{SiF}_2$ )等があるが、取扱が容易なシランを用いた。本実施例の $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$  ( $0<x<1$ )を形成するため、炭化物気体(23)に対してはメタン( $\text{CH}_4$ )を用いた。

炭化珪素( $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ 、 $0<x<1$ )に対しては、P型の不純物としてボロンを水素にて2000PPMに

希釈されたジボランより(25)より供給した。またガリウムをTMG ( $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ )により $10^{18}$ ~ $9 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ の濃度になるように加えてもよい。

これらの反応性気体はそれぞれの流量計(33)およびバルブ(32)を経て、反応性気体の供給フード(17)より高周波電源(14)の負電極(61)を経て反応容器(6)に供給された。反応性気体はこのホルダ(74)に囲まれた筒状空間内に供給され、この空間を構成する基板(1)に被膜形成を行った。さらに負電極(61)と正電極(51)間に電気エネルギー例えば13.56MHzの高周波エネルギー(14)を加えてプラズマ反応せしめ、基板上に反応生成物を被膜形成せしめた。

さらにこの第1の高周波の電気エネルギーに直角の電界で他の第2の高周波エネルギーを電源(84)より一対の電極(71)(81)より加え形成させる被膜の均一化を図った。

基板は導体基板(ステンレス、チタン、アルミニウム、その他の金属)、半導体(珪素、ゲルマニウム)、絶縁体(アルミナ、ガラス、有機

物質) または複合基板(アルミニウム、ステンレス上に絶縁膜を形成させた絶縁性表面を有する可曲性基板を形成し、この上面に分離されて被膜の導体電極が形成された基板またはガラス絶縁基板の上面に弗素が添加された酸化スズ、ITO等の導電膜が単層またはITO上に $\text{SnO}_2$ が形成された2層膜が形成されたもの)を用いた。

かかる基板を100～400℃例えば200℃に赤外線ヒータ(11)、(11')より加熱した。

この後、前記したが、この容器に前記した反応性気体を導入し、さらに10～500W例えば200Wに高周波エネルギー(14)、(84)をそれぞれ供給してプラズマ反応を起こさせた。

かくしてP型半導体層は $\text{B}_2\text{H}_6/\text{SiH}_4=0.5\%$ 、 $\text{CH}_4/(\text{SiH}_4+\text{CH}_4)=50\%$ の条件にて、この反応系Iで約100Åの厚さを有する薄膜(膜厚のばらつき95～105Å)として形成させた。 $E_g=2.0\text{eV}$ 、 $\sigma=1\times 10^{-8}\sim 3\times 10^{-8}(\Omega\text{cm})^{-1}$ であった。

かくして1～5分間プラズマ気相反応をさせて、P型不純物としてホウ素またはガリウムが添加

された炭化珪素膜を約100Åの厚さに作製した。さらにこの第1の半導体層上に基板を前記した操作順序に従って第2の反応室(7)に移動し、ここで真性の半導体層を約5000Åの厚さに形成させた。

即ち第1図における反応系IIにおいて、半導体の反応性気体としてシランを(28)より、また、 $10^{17}\text{cm}^{-3}$ 以下のホウ素を添加するため、水素、シラン等により0.5～30PPMに希釈した $\text{B}_2\text{H}_6$ を(27)より、また、キャリアガスを必要に応じて(26)より供給フード(18)、ホルダ(74)、排気フード(18)により真空ポンプ(37)へ排気させた。被膜としてシランによりアモルファス珪素を作製した場合、5000Åの厚さに $\text{SiH}_4$  200cc/分、被膜形成速度8Å/秒、基板(20cm×60cmを20枚、延べ面積24000 $\text{cm}^2$ )で圧力0.08torr、全出力300Wとした。

かくして第1の反応室にてプラズマ気相法によりP型半導体層を形成した上に他のPCVD法によりI型半導体層を形成させてPI接合を構成させた。

させた。

その光電変換装置としての特性は7～9%平均8%を10cm×10cmの基板でAM1(100mW/cm<sup>2</sup>)の条件下にて真性効率特性として有し、集積化してハイブリッド型にした20cm×60cmのガラス基板においても、3～5%(平均3.8%)を実効効率で得ることができた。

かくのごとくにして第1図に示した反応室において、少なくとも50回の被膜形成を行った。すると系Iの反応室(6)では約1 $\mu$ 、系IIの反応室(7)では約80 $\mu$ 、系IIIの反応室(8)では約2 $\mu$ の付着物が内壁やフード表面に形成された。この反応室内の温度は一定のため、約80 $\mu$ の厚さで石英フード、電極に形成されても、大部分ではフレーク(雪片)とならない。しかし側面の付着物はフレークが発生し、これが被形成面に付着するとピンホールの発生を促し、素子の劣化をさせている。

このため、これらの付着物が最大100 $\mu$ 付着した後、反応室にドーピング系より無水弗化水素

このI型半導体層を約5000Åの厚さに形成させた後、基板は前記した操作に従って第1図系IIIの反応室(8)に移され、N型半導体層を形成させた。このN型半導体層は、PCVD法によりフォスヒンを $\text{PH}_3/\text{SiH}_4=1.0\%$ とし(31)よりまたシランを(30)より、またキャリアガスの水素を(38)より $\text{SiH}_4/\text{H}_2=50\%$ として供給し、系Iと同様にして約200Åの厚さにN型の微結晶性または繊維構造を有する多結晶の半導体層を形成させ、さらにその上面にメタンを $\text{CH}_4/(\text{SiH}_4+\text{CH}_4)=0.1$ として(29)より供給して $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ ( $0<x<1$ )で示されるN型半導体層を10～200Åの厚さ例えば50Åの厚さに積層して形成させたものである。その他反応装置については系Iと同様である。

かかる工程の後、第2の予備室(9)より外にPIN接合を構成して出された基板上に100～1500Åの厚さのITOをさらにその上に反射性電極としてのアルミニウム電極を真空蒸着法により約0.3 $\mu$ の厚さに作り、ガラス基板上に(ITO+ $\text{SnO}_2$ )表面電極—(PIN半導体)—(裏面電極)を構成

(純度99.9%以上)を系Ⅰでは(100)、系Ⅱでは(101)、系Ⅲでは(102)より100cc/分の流量導入した。反応室(6)、(7)、(8)は内部圧力を0.2 torrとして13.56MHzの圧力を計500W加えた。反応室内の温度は室温～300℃、本実施例では150℃とした。すると系Ⅰにおいて1000Å/分、系Ⅱにて3000Å/分、系Ⅲにて1000Å/分のエッチ速度を得ることができるため、5時間エッチングすると十分反応室内を清浄にすることが可能となった。

さらに必要ならばこのHFを真空排気した後水素(純度4N以上)でプラズマ水素クリーニングをするとFの付着物をさらに除去することができた。

他方、HF中に1%以上の酸素または酸化物例えば4%の酸素が混入すると、珪素は殆どエッチされず1%の混入でもアモルファス珪素は200～500Å/分ときわめてばらつき、さらにその表面も凹凸が大きく実用化ができなかった。このことよりHF中の酸素または酸化物気体の濃度は1%以下の可能なかぎり少なくすることが重要であった。

収率が20%を示していて、排気されずに内壁に付着する反応生成物も10μ～5mmの厚さにまで形成されてしまったが、この付着物をHFのPE法により除去すると、実質的に5μ付着していても2時間で十分除去してしまいうことができた。

さらにこのHFのPEの第1の反応室および石英フード等の治具の表面には何等の炭素等の粉末が残存することなく、十分清浄な平坦な表面を得ることができた。

形成させる半導体の種類に関しては、前記したごとく、 $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ —Si— $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ の複数層ではなく他のIV族の $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ )、 $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ )、 $\text{Si}_x\text{Sn}_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ )単層または多層であってもよいことはいうまでもない。本発明は3つの反応容器を用いてマルチチャンバ方式でのPCVD法を示した。しかしこれを1つの反応容器とし、そこでPCVD法によりPIN接合その他の接合を有する半導体層を形成させることは有効である。

本発明で形成された非単結晶半導体被膜は、絶

この場合、PCVDにより多量に付着物が形成される高電界領域に同一電極で除去を行うため同様に高電界となり、厚く付着物ができた部分のより速いエッチ速度を得ることができる。このため同一反応装置に同一反応電極でPEを行うことは清浄化のためにきわめて好都合であった。

さらに従来よりの $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ 反応ではもし局部的な強電界領域があると、この部分ではCFよりCFラジカルではなく、Cそのものがさらに分離してでき付着してしまう。しかしこの炭素を完全に除去するには酸素のPEをおなじ反応室で再びしなければならず、反応室内のC、Oが残存してしまう。

このためこの後の被膜形成にはもっとも避けるべきC、O不純物が混入してしまう。

本発明においては、反応性気体はHとFのみであるため、PEの後の残存付着物がC、O、Cl、Br等であることは本質的に有りえないという特長を有し、珪素を主成分とする被膜形成用の反応室でのPE法には最適であった。

またこの被膜形成を100～300バッチ行くと、

縁ゲイト型電界効果半導体装置におけるN(ソース)I(チャネル形成領域)N(ドレイン)接合またはPIP接合に対しても有効である。さらにPINダイオードであってエネルギーバンド巾がW—N—W(WIDE-NALLOW-WIDE)の $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ —Si— $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ )構造のPIN接合型またはその逆にN—W—N型のPIN接合型のスーパーラティスを用いた可視光、発光素子を作ってもよい。特に光入射光側のエネルギーバンド巾を大きくしたヘテロ接合構造を有するいわゆるW(PまたはN型)—N(I型)(WIDE TO NALLOW)と各反応室にて導電型のみではなく生成物を異ならせてそれぞれに独立して作製して積層させ、さらに独立してPEを行うことが可能になり、工業的にきわめて重要なものであると信ずる。

加えて本実施例は水素または弗素が添加された非単結晶半導体層、好ましくは珪素、ゲルマニウム、炭化珪素(SiCのみではなく、本発明においては、 $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$   $0 < x < 1$ の総称を意味する)、その他珪素を主成分とする珪化ゲルマニウム(

$\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ ,  $0 < x < 1$ ), 珪化スズ ( $\text{Si}_x\text{Sn}_{1-x}$ ,

$0 < x < 1$ ) であって、この被膜中に活性状態の水素または弗素を充填することにより、再結合中心密度の小さなP, IおよびN型の導電型を有する半導体層を複数形成し、その積層境界にてPI接合、NI接合、PN接合またはこれらを組み合わせてPIP接合、NIN接合、PIN接合、PNI接合を形成するとともに、それぞれの半導体層に他の隣接する半導体層からの不純物が混入して接合特性を劣化させることなく形成するとともに、またそれぞれに半導体層を形成する工程間に大気特に酸素に触れさせて、半導体の一部が酸化されることにより層間絶縁物が形成されることのないようにした連続生産を行うためのプラズマ気相反応でもある。

本発明のプラズマ・エッチングを行う前の被膜形成はプラズマCVD法ではなくプラズマを用いない光CVD法、LT CVD法 (HOMO CVD法ともいう) を採用し、さらにその際作られる反応室内の付着物をHFのPE法により除去することは有効である。

(効果)

本発明は、珪素または炭化珪素を主成分とする非単結晶被膜を形成した後、前記反応室内部に付着した珪素または炭化珪素を主成分とする付着物を非酸素、非炭素、非塩素、非臭素気体である酸素が1%以下即ち、純度99%以上好ましくは酸素が0.1%以下の純度99.0%以上の高純度を有する弗化水素 (無水弗化水素ともいう、以下HFという) をプラズマ化してドライエッチをして除去することとしたものであるため、内壁に付着した付着物が珪素、炭化珪素被膜に混入して特性を劣化させるというようなことなく反応室内を清浄にすることができた。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明を実施するための半導体膜形成用製造装置の概略を示す。

特許出願人

株式会社半導体エネルギー研究所

代表者 山 崎 舜 平

